

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-270474

(43)Date of publication of application : 08.11.1988

(51)Int.Cl.

C23C 18/18

C09D 11/00

C09D 11/00

H05K 3/18

(21)Application number : 62-312933

(71)Applicant : TSUDA MINORU

(22)Date of filing : 09.12.1987

(72)Inventor : TSUDA MINORU

(30)Priority

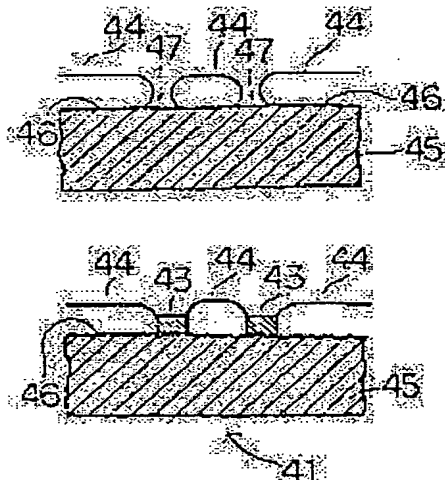
Priority number : 61294373 Priority date : 10.12.1986 Priority country : JP

(54) CATALYTIC INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively produce catalytic ink for forming a film by electroless plating in the production of a printed board by dissolving a silver salt, a starch type binder and a silane coupling agent.

CONSTITUTION: When a printed board 41 is produced, the surface of a substrate 45 of resin, ceramics, glass or the like is roughened with an etching soln. and a positive is printed on the plating region 47 of the substrate 45 with catalytic ink. This ink is removed after development and the nonplating region 46 is coated with a deriv. of a silane coupling agent. A conductor part 43 is then formed on the plating region 47 by electroless plating. An aq. soln. consisting of 0.2W0.8wt.% silver salt such as silver nitrate, 40W60wt.% starch type binder such as starch or dextrin, 0.2W1.3wt.% silane coupling agent such as triethoxymethylsilane and the balance water or further contg. 0.5W3.5wt.% sulfur compd. such as thiourea is used as the catalytic ink. Thus, the printed board can be produced by electroless plating at a low cost.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270474

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

C 23 C 18/18
C 09 D 11/00

PTE
109

7128-4K
8721-4J

H 05 K 3/18

B-6736-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 触媒性インク

⑮ 特 願 昭62-312933

⑯ 出 願 昭62(1987)12月9日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)12月10日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-294373

⑳ 発 明 者 津 田 稯 愛知県海部郡大治町大字北間島字屋敷43番地

㉑ 出 願 人 津 田 稯 愛知県海部郡大治町大字北間島字屋敷43番地

㉒ 代 理 人 弁理士 飯田 堅太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒性インク

2. 特許請求の範囲

基板部と無電解めつきにより形成される導体部とを備えて成り、前記基板部の前記導体部突設面において、非めつき領域がシランカップリング剤の誘導体で被覆されているプリント基板を製造するに際し、前記基板部のめつき領域へ銀触媒を付与するための触媒性インクであつて、

銀塩：0.2～0.8重量％、

澱粉系粘結剤：40～80重量％、

シランカップリング剤：0.2～1.3重量％、

必要に応じて添加される硫黄化合物：0.5～3.

5重量％、

水：残部

を有効成分とすることを特徴とする触媒性イン

ク。

2. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、基板部と無電解めつきにより形成される導体部とを備えて成り、基板部の導体部突設面において、非めつき領域がシランカップリング剤の誘導体で被覆されているプリント基板を製造するに際し、基板部のめつき領域へ銀触媒を付与するための触媒性インクに関する。

<従来の技術>

従来のプリント基板1は、第5図の如く、基板部3と導体部5とから成る。一般的なエッチング法では、銅張り積層板から不用部分を薬品で溶解除去して、導体部5は形成される。またアディティブ法では、第6図の如く、基板部13において導体部17を形成しない領域(以下、「非めつき領域」という)を樹脂層15で被覆した構成となる。

<発明が解決しようとする問題点>

かかる従来のプリント基板1、11であつても、今までのニーズには対応することができた。

しかしながら、昨今における装置の小型化、高密度化にともなう、プリント基板の微細化の傾向

に十分な対応ができなくなってきた。

特に、エッチング法によつて製造する場合、薬品で不用部分の銅箔を溶解除去するときに、第5図のように、導体部5の基底部まで逆テーパー状に浸食する(いわゆるアンダーカット現象)傾向がある。このため、回路の微細化で導体部5、5どうしの間隔をせばめていった場合、上記薬品を細部まで循環流動させる必要があるため、一段とこの傾向が強くなり、導体部5の基底部が著しく侵食してしまい、導体部5と基板部3との密着強度は極端に低下する。

また、一般に施されるハンダコーティングのときに、ハンダが基板部3の空白部4に付着して、短絡してしまうなどの欠点がある。

更に、第6図のプリント基板11では、樹脂層15の存在のため、導体部17、17どうしの間隔をせまくしていくと、めつき反応で発生する水素ガスの放散が悪くなり、導体部17の肉厚に不同ができたり、樹脂層15が露状にめつきされたりして、導体部17、17間の絶縁抵抗を阻害す

るおそれがある。

そこでこの発明は、(7)樹脂層などの障害物を設けないことで、水素ガスの放散を促進しながらメッキすることができること、(4)アンダーカットのない均一な厚みの微細回路を形成できること、(2)導体部以外の部分にハンダが付着しないこと、を達成するプリント基板を無電解めつきの手法で製造するに際し、高価な銀触媒を最も効率良く基板部のめつき領域へ付与できる資材を提供することを目的とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明者は、上記目的を達成すべく、鋭意検討を重ねてきた結果、下記発明の触媒性インクに想到した。

即ち、基板部と無電解めつきにより形成される導体部とを備えて成り、基板部の導体部突設面において、非めつき領域がシランカップリング剤の誘導体で被覆されているプリント基板を製造するに際し、基板部のめつき領域へ銀触媒を付与するための触媒性インクであつて、

銀塩：0.2～0.8重量％、

澱粉系粘結剤：40～60重量％、

シランカップリング剤：0.2～1.3重量％、

必要に応じて添加される硫黄化合物：0.5～1.5重量％、

水：残部

を有効成分とすることを特徴とする。

<手段の詳細な説明>

以下、上記手段について詳細に説明をする。

触媒性インクについて

この触媒性インクは、①銀塩、②澱粉系粘結剤、③シランカップリング剤、④必要に応じて添加される硫黄化合物及び⑤水を有効成分とする。

①銀塩は特に限定されないが、硝酸銀、硫酸銀、酢酸銀、安息香酸や2-ヒドロキシブタン酸の銀塩等を挙ることができる。

配合量は、触媒性インクに対する重量％で0.2～0.8％、好ましくは0.4～0.6％である。

0.2重量％未満では、めつきを析出させるのに不十分であり、また0.8重量％を越えて配合する

と、印刷したときに非めつき領域まで銀塩がにじみ出したり、はみ出したりして、該領域にめつきが析出されるおそれがあり、それぞれ好ましくない。

②澱粉系粘結剤には、澱粉、デキストリン又はこれらの混合物を用いることができる。

配合量は、触媒性インクの粘度をスクリーン印刷ができる程度にまで調整できる量とする。当該触媒性インクに対する重量％で、40～60％、好ましくは45～55％である。

かかる澱粉系粘結剤において、そのアミロース成分は、既述の銀塩と後述のシランカップリング剤とで錯体化合物を形成している。そして、アミロペクチン成分が骨格となる。銀塩-アミロース-シランカップリング剤の錯体化合物がアミロペクチン骨格の構造空間に包蔵される。尚、この澱粉系粘結剤は、印刷時に加えるせん断力によつて、一時的にその粘度が低下する。

③シランカップリング剤は、既述のような銀塩及びアミロースとの錯体化合物を作るために加え

られる。尚、シランカップリング剤は加水分解され、シラノールのかたちで錯体を形成していると考えられる。尚、触媒性インクの配合を決定する場合、シランカップリング剤の代りにシラノールをベースとすることも可能であるが、シランカップリング剤を加水分解させて生成したシラノールの量と、加水分解に要した水の量との現実的な関係の測定に正確性を欠くため、この明細書では、シランカップリング剤ベースとした。つまり、本触媒性インクを調製するにあたり、シラノールを配合成分とすることもできる。

尚、シランカップリング剤とは、有機重合体と無機材料とを化学的に結合する能力をもっているシラン及びその他のけい素化合物をいう。例えば、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフエニルシラン、トリメトキシフエニルシラン、トリエトキシビニルシラン、 α -アミノプロビルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- α -アミノプロビルトリメトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロピ

ルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ウレイドプロビルトリエトキシシラン等を挙ることができる。そして、この明細書でいうシランカップリング剤の誘導体とは、上記シランカップリング剤が水との接触によって加水分解し、主として、シラノールなどに変性したものをいう。

シランカップリング剤の配合量は、触媒性インクに対する重量%で0.2~1.3%、好ましくは、0.5~0.8%である。1.3%を超えると目づまりを起こすおそれもある。また、0.2%未満の少ない量や、錯化過剰が生じるような1.3%を超える多い量では、めつき領域47にめつきが析出しなくなるので好ましくない。これは、当該めつき領域47に触媒(Ag)の絶対量が吸着されていないため(0.2%未満の場合)と、錯化過剰がもたらす錯塩のイオン化されすぎ(1.3%を超える)によると考えられる。つまり、シランカップリング剤の存在により、これの持つ官能基がめつき領域47の表面(粗化されている)へ強制的に吸着

し、もつて該表面へ触媒の前駆物質である錯塩(触媒として機能するに足り得る量)が固定されると推定される。

尚、このとき、基板部25の材質が無機質、有機質又は両者の混合したものであるかに応じて、被膜29中のシランカップリング剤の配合量を混入させなければならないが、これは、実験的に決定される。

④また、錯塩を上記錯体化合物の状態とすることにより、有機物の存在下で露光するとAgに還元されてしまうため、触媒性インクとしての機能がなくなるおそれがある。よつて、保存性を向上させるためには、遮光性と触媒に対する毒性で分解防止機能をもつた、メチルブルー等の有色な硫黄化合物を添加すると効果がある。尚、かかる硫黄化合物は配合しなくてもよい。また、触媒性インクに遮光性を付与する物質(染料等)と、触媒毒性を付与する物質(ホルマリン等)をそれぞれ別体として、添加することもできる。

硫黄化合物には、2-メルカプトベンゾチアゾ

ール、チオ尿素、メチルブルー、メチレングリーン、2-イミダゾリジントロン、メチルオレンジ、タウリン等を挙ることができる。配合量は、触媒性インクに対する配合量は、0.5~3.5重量%である。0.5重量%未満では、十分な遮光性を得難く、また、3.5重量%を超えると、触媒毒としての作用が強くなりすぎるので好ましくない。

⑤このような触媒性インクの溶剤には水、好ましくはイオン交換水が使用される。

また、水の蒸発防止と粘度コントロールのために、ポリビニルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール等を添加して、エマルジョン化すると効果がある。

次に、上記触媒性インクを用いたプリント基板の製造方法について説明する。

(7) 基板部45の導体部突設面を全体的に粗化する工程

基板部45は、導体部43を支持可能な板状部材であり、その形成材料は特に限定されない。例

えば、プラスチック、セラミックス、ガラス、半導体及びこれらの積層体を挙げることができる。また、基板部45における導体部43の突設面が曲面であつてもよい。

粗化液としては、基板部45が樹脂製のとき、クロム酸+硫酸、クロム酸+硫酸+リン酸、硫酸+リン酸などの混合水溶液を用い、基板部45がセラミックス、ガラス又は半導体型のときには、ふつ化水素酸溶液などを用いる。そして、これらの粗化液へ基板部45を浸漬すると、基板部45の全域(導体部突設面も含めて)が粗化される。

(1) 上記触媒性インクで、基板部45のめつき領域47へ陽面印刷をする工程

この陽面印刷は一般的なスクリーン印刷により行なうことができる。印刷の幅は70 μ m以上とする。また印刷の厚さは、スクリーン印刷1回分の厚さ(例えば4~7 μ m)でよい。

(2) 触媒性インクを現像して、剥離するとともに、非めつき領域をシランカップリング剤の誘導体で被覆する工程

イオン、水分子などを非めつき領域46から跳ね返す機能がある。

そしてこの機能は、立体的に即ち3次元方向にも効力を及ぼしていることも判明した。その状態を推測すると、非めつき領域46上に、自然界で見られるはすの葉上の水滴の如く、半楕円の断面形状にめつき制御相44を形成していると考えられる。このような非めつき領域46には含まれためつき領域47上に成長する導体部43は、めつき制御相44で横方向の成長が規制されるため、結果としてシャープな方形断面を有する導体部43が形成されるものと考えられる(第1表参照)。

またこのめつき制御相44は、ハンダコーティングのために溶融ハンダ槽に浸漬したときに、非めつき領域46にハンダが全く付着させない性質を併せ持っていることが判明した。これは、非めつき領域46が、シランカップリング剤の誘導体、又はこれが溶融ハンダ(260℃)により加熱されて変性した酸化けい素で、被覆されているこ

この工程は、上記触媒性インクを印刷した基板部45を現像液へ浸漬することにより行なう。

現像液は、塩酸水溶液へシランカップリング剤、還元剤を添加したものである。

還元剤には、亜硫酸ナトリウムなどの、銀塩を還元できる薬剤を用いることができる。現像液に対する配合量は、亜硫酸ナトリウムを例とした場合では、現像液1 μ 当たり10~75g、好ましくは30~50gである。

このシランカップリング剤には、既述のものが使用でき、水溶液中でシラノール化している。そして、既に粗化されている基板部45の非めつき領域へ吸着(物理吸着+化学吸着)される。これにより、当該非めつき領域がシランカップリング剤の誘導体で被覆されることとなる。

かかるシランカップリング剤の誘導体により被覆された第4図のようなめつき制御相44は、導体部43を無電解めつきで形成するとき、当該非めつき領域46がめつきされることを防止する機能を有する。つまり、水素原子や水素ガス、金属

とによると考えられる。

一方めつき領域47に陽面印刷された触媒性インクは、銀塩(シランカップリング剤、アミロースと錯体を形成している)が、シランカップリング剤の官能基の働きによりめつき領域47の界面に効率よく移行して結合するため、非めつき領域へにじみ出すことなく安定して固定される。次に、基板部45を現像液へ浸漬したときに、触媒性インクは膨潤とゲル化する性質をもっている。これは、触媒性インクのアミロペクチン骨格中に包蔵されて溶液化している銀塩が、塩酸と反応して塩化銀に変化して膨潤し、これにより、インク皮膜の構造がゲル化(臃化)する原因になっていると推定される。かかるゲル化した触媒性インクの構造体は崩壊又は崩壊し易い状態となっており、水洗によつて完全に基板部45上から除去することができる。このときの粗化面をもつめつき領域47に安定して吸着固定されている銀塩は、現像液中の還元剤によつて、触媒基質に変化するものと推定される。

(エ) 無電解めつきにより、基板部45のめつき領域47へ導体部43を形成する工程

この工程は、基板部45を無電解めつき液へ浸漬して行なう。

基板部45をめつき液へ浸漬すると、触媒が付与されているめつき領域から水素或いは水素ガスが発生してめつきが開始されるが、このとき、非めつき領域46には、既述のめつき制御相44が形成されている。従つて、該非めつき領域46にはめつきが析出することを防止するとともに、めつき領域47との境界線において、そのめつき制御機能が3次元にわたつて影響を及ぼすため、めつきが非めつき領域46へはみ出して成長することが制御される。よつて、めつき(導体部43)を所定の方形断面に形成することができる。またこのとき、めつき制御相44が水素ガス発生機能を有するので、めつき領域47から発生する過剰の水素ガスの放散を促進する。このため、微細間隔で密接しているめつき領域47へのめつきを効率よく施すことができる。

ンクは優れている。

つまり、本発明の触媒性インクによれば、導体部が無電解めつきにより製造されたプリント基板を、低コストで製造できることとなる。

<実施例>

以下、この発明の実施例について説明をする。

(7) 基板部45の表面を全体的に粗化する工程(第1図参照)

基板部45として、厚さ3mmのABS板(有機質)と、厚さ0.8mmのアルミナセラミックス(アルミナ純度:96%)板(無機質)を準備する。尚、板の縦横の長さは特に限定されない。

下記配合の粗化液1を調製し、45~60℃に保つた状態で、これへ有機質の基板部45を10~20分浸漬する。

粗化液1

三酸化クロム酸	30 g
硫酸(比重:1.84)	500 ml
りん酸(比重:1.7)	100 ml
全量を1ℓとする水	~

尚、めつき金属はCuに限定される。このことは、触媒性インクの触媒が銀塩であることに起因している。尚、Niめつき等を行なうときには、予め、Cuめつき層をプライマー層として形成し、その上へNiめつき層等を析出させることとなる。

<発明の効果>

以上説明したように、所定の配合の銀塩、遷移系粘結剤、シランカップリング剤、必要に応じて添加される硫黄化合物及び水を有効成分とするこの発明の触媒性インクにより、基板部と無電解めつきにより形成された導体部とを備えて成るプリント基板を製造するに際し、基板部のめつき領域へ最も効率良く銀触媒を付与することができる。

一方、一般的に用いられるデツピング等の方法で銀触媒を付与しようとする、デツピング槽中へ大量の触媒液を溜めておかなければならず、銀の使用量が、本発明の触媒性インクを用いる場合よりも多くなることは明らかである。更には、歩留りや保存性の点においても、本発明の触媒性イ

合計 1 ℓ

一方、基板部45が無機質の場合には、48%ふつ化水素酸溶液を室温状態に保つて、これへ10~20分間浸漬した。

尚、本発明者の検討によれば、下記配合の粗化液2、3も、有機質基板部用として用いることができた。

粗化液2

三酸化クロム酸	100 g
硫酸(比重:1.84)	420 ml
りん酸(比重:1.7)	200 ml
全量を1ℓとする水	~

合計 1 ℓ

粗化液3

三酸化クロム酸	500 g
硫酸(比重:1.84)	250 ml
全量を1ℓとする水	~

合計 1 ℓ

(4) 特定の触媒性インク53で、基板部45のめつき領域47へ陽面印刷をする工程(第2図参

照)

以下のようにして、触媒性インクを調製する。

脱イオン水の500 mlへ、澱粉を500 g及び、メチルブルー(硫酸化合物成分)2.5 gを溶解させる。そして、50℃から80℃まで略2時間かけて順次昇温し、全体の量が750 mlとなるまで濃縮する。すると、濃縮透明な粘性溶液が得られる。これを30～40℃にまで冷却した後、これへ、N-(β-アミノエチル)-α-アミノプロピルトリメトキシシランの7.5 g、硝酸銀5.0 g及びエチレングリコール40～65 gを加える。このようにして得られたものを、触媒性インクIとする。

上記において、澱粉500 gの代りに、澱粉250 gとデキストリン250 gを用いたものを、触媒性インクIIとする。

かかる触媒性インクにより、既に粗化されている基板部45へパターンを陽面状にスクリーン印刷する(第2図参照)。基板部45において、この触媒性インク53をのせた部分がめつき領域4

ンク53がゲル化するとともに、めつき領域47へシランカップリング剤の誘導体が吸着し、該領域へめつき制御相44を形成することとなる。その後、水洗すると、ゲル化した触媒性インク53のみが剥離される。尚、本発明者の検討によれば、当該現像液に配合するシランカップリング剤を、触媒性インクに配合したものと別種とすることができた。

(エ) 無電解めつきにより、基板部45のめつき領域47へ導体部43を形成する工程(第4図参照)

下記配合のめつき液1、2、3を用いて、下記条件で無電解めつきを行なった。

めつき液1 (Cuめつき)

CuSO ₄ ・5H ₂ O	10 g
EDTA-4Na	35 g
HCHO (37%水溶液)	10 ml
2,2'-Bipy	10 ml
K ₄ Fe(CN) ₆ ・3H ₂ O	50 ml
界面活性剤	少量

7となる。そして、室温～50℃の雰囲気へ放置して、触媒性インク53を乾燥させる。

(リ) 触媒性インク53を現像して、剥離するとともに、めつき領域46をシランカップリング剤の誘導体で被覆する工程(第3図参照)

下記配合の現像液を調製し、その現像液へ有機質製の基板部45(触媒性インク53も含めて)を5～15秒間浸漬する。

現像液1

HCl (35%溶液)	100 ml
触媒性インクに配合されている	
シランカップリング剤	25 g
HCHO (37%溶液)	50 ml
亜硫酸ナトリウム	20 g
全量を1 lにする脱イオン水	～

合計 1 l

基板部が無機質製の場合は、上記配合において、シランカップリング剤の量を32 gとする(これを現像液2とする)。

かかる現像液へ浸漬することにより、触媒性イ

NaOH PH 12.4に調整する量
全量を1 lとする水

合計 1 l

めつき条件

70℃×50時間

めつき液2 (アルカリ性Niめつき)

NiCl ₂ ・6H ₂ O	30 g
NaH ₂ PO ₄ ・H ₂ O	10 g
Na ₂ C ₂ H ₃ O ₇ ・2H ₂ O	75 g
NH ₄ Cl	50 g
NH ₄ OH PH 8.5～9.5に調整する量	
全量を1 lとする水	～

合計 1 l

めつき条件

90℃×10時間

めつき液3 (酸性Niめつき)

NiCl ₂ ・6H ₂ O	30 g
NaH ₂ PO ₄ ・H ₂ O	10 g

$\text{Na}, \text{C}, \text{H}, \text{O}, \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad 25\text{g}$
 $\text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{pH} 5.0 \sim 6.0$ に調整する量
 全量を1.2とする水 合計 1.2

めつき条件

90℃×10時間

これにより、第4図の如く、めつき領域47へ導体部43が形成される。そして、非めつき領域46には、めつきが析出しなかった。

本発明者の検討によれば、導体部43形成後の基板部45を溶融ハンダ槽に10秒浸漬したとき、非めつき領域46にはハンダが全く付着しなかった。

このようにして形成された実施例のプリント基板41の導体部43の断面形状は、めつき領域47から真直に立ち上った。一定幅の帯状めつき領域へめつき液2を用いて形成された導体部の横断面の寸法を、第1表に示した。導体部の各寸法は、導体部の横断面の顕微鏡写真を撮り、これをノギスで測定して得られたものである。

第1表

めつきの種類	触媒性インク	現像液	めつき領域の幅	導体部下部の幅	導体部中央の幅	導体部上部の幅
無電解Cu	I	1	500	503	503	503
	II	1	500	502	503	503
	I	2	500	503	502	502
	I	1	500	503	503	502
	I	1	250	252	250	251
	I	1	200	203	202	202
	I	1	150	151	152	151
	I	1	100	102	102	102

注) 表中の各幅の単位は μm である。

このように、導体部の断面形状がめつき領域から真直に立ち上ったものとなるのは、めつき制御相44の作用によると考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例の基板部45を示す断面図、第2図は第1図のものへ触媒性インク53を陽面印刷する工程、第3図は第2図のものを現像した状態を示す断面図、第4図はこの発明の実施例のプリント基板41を示す断面図であり、

第5、6図は従来例のプリント基板1、11の断面図である。

- 1、11、41…プリント基板、
 3、13、45…基板部、
 5、17、43…導体部。

特許出願人

津田 穰

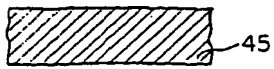
代理人

弁理士 飯田 堅太郎

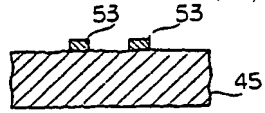
弁理士 飯田 昭夫



第 1 図

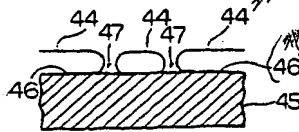


第 2 図

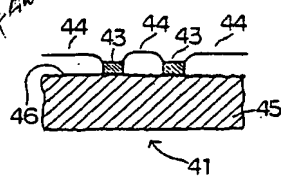


1. 11. 21. 31...プリント基板
3. 13. 23. 33...絶縁層
5. 15. 25. 35...導体部

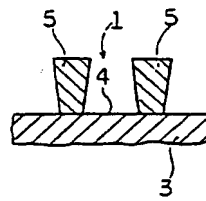
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

